Über die Adsorption von Farbstoffen durch anorganische Gele

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt von

Walther Massing

aus Lauschied (Rheinland)

Münster i. W.
Regensbergsche Buchhandlung und Buchdruckerei
1929

Referent: Privatdozent Dr. H. Rheinboldt

Korreferent: Professor Dr. P. Pfeiffer

Mündliche Prüfung am 28. Juli 1926

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Seite

Theoretischer Teil 5

Experimenteller Teil 10

I. Die Bestimmung der Farbstoffe 10

II. Adsorptionsversuche 12

Allgemeine Versuchsanordnung 12

A. Elsmosil als Substrat

1. Elsmosil und Methylenblau I 12

1a. „ „ Methylenblau II 13

2. „ „ Neufuchsin 14

3. „ „ Pikrinsäure I 14

3a. „ „ Pikrinsäure II 15

B. Kieselsäure-Gel als Substrat

Darstellung des Kieselsäure-Gels 16

4. Kieselsäure-Gel und Methylenblau 16

5. Kieselsäure-Gel und Pikrinsäure 17

C. Mangandioxyd-Gel als Substrat

Darstellung des Mangandioxyd-Gels 18

6. Mangandioxyd-Gel und Methylenblau 19

7a. Einfluß des Volumens 20

7b. Einfluß der Substratmenge 20

7c. Einfluß der Versuchsdauer 21

8. Mangandioxyd-Gel und Neufuchsin 21

9. „ „ Pikrinsäure 22

D. Fasertonerde als Substrat

10. Fasertonerde und Pikrinsäure 23

11. „ „ Kristallponceau 24

12. „ „ Methylenblau 24

E. Aluminiumoxydhydrat-Gel als Substrat

Darstellung des Aluminiumoxydhydrat-Gels 26

13. Aluminiumoxydhydrat-Gel und Pikrinsäure 26

14. „ „ Kristallponceau 27

F. Eisen(3)oxydhydrat-Gel als Substrat

Darstellung des Eisen(3)oxydhydrat-Gels 27

15. Eisen(3)oxydhydrat-Gel und Pikrinsäure I 28

15a. „ „ „ II 29

G. Zirkondioxydhydrat-Gel als Substrat

Darstellung des Zirkondioxydhydrat-Gels 29

16. Zirkondioxydhydrat-Gel und Pikrinsäure 30

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548917_0016

Theoretischer Teil.

Unter dem Begriff der Adsorption, die im Jahre 1777 von dem schwedischen Chemiker Scheele bei dem Studium des Verhaltens von Gasen gegen Holzkohle entdeckt wurde, werden heutzutage die verschiedensten Erscheinungen zusammengefaßt. Charakteristisch für alle diese Vorgänge ist die Anreicherung von Stoffen an Phasengrenzflächen, wodurch Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden. Im folgenden seien nur die Erscheinungen in den Systemen: Feste Stoffe / Lösungen betrachtet, die das eigentliche Gebiet der Adsorptionsverbindungen bilden. Aber auch unter diesem engeren Begriff, der auf Beobachtungen des deutschen Forschers Lowitz im Jahre 1791 zurückgeht, werden Erscheinungen sehr heterogenen Charakters zusammengefaßt.

Als extremen Fall kann man zunächst aussondern: Die Bindung elektrolytartiger Stoffe durch salzartige Adsorbentien, z. B. die Fixierung von Farbstoffen durch Silikate. Hierüber liegen ältere Arbeiten von Suida[1]) vor, der hauptsächlich die Einwirkung basischer Farbstoffe auf eine große Zahl natürlicher Silikatmineralien untersuchte und, auf Grund quantitativ ausgeführter Untersuchungen, einen jonenmäßigen Austausch zwischen Farbbase und basischem Bestandteil des Substrats annimmt.

Von größerer Bedeutung sind die neueren Arbeiten von Michaelis und Rona[2]). Auch sie kommen zu dem Schluß, daß eine Austauschadsorption vorliegt, bei der das eine Jon des heteropolaren Adsorbens durch ein Jon des Farbstoffes ausgetauscht wird, während das andere Jon das Gerüst des festen Adsorbenten bildet. Der Jonenaustausch beschränkt sich auf die Oberfläche des Adsorbenten. Man kann also diese Art der Adsorption einer chemischen Umsetzung gleichstellen. Rakusin[3]) hält die Adsorption von Kristalloiden für völlig ausgeschlossen und belegt diese Ansicht mit dem auffallenden Versuch, daß ein

[1]) W. Suida, Monatshefte f. Chemie **25**, 1107 (1904), Ztschr. f. phys. Ch. **53**, 369 (1905).

[2]) L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Ztschr. **97**, 57 (1919) u. **102**, 268 (1920).

[3]) M. A. Rakusin, Biochem. Ztschr. **130**, 268 (1922).

längere Zeit in Kochsalzlösung getauchtes Stück poröses Porzellans in der Bunsenflamme nicht eine Spur von Flammenfärbung zeigte. Freundlich[4]) hielt dagegen eine hydrolytische Spaltung des Adsorptivs durch den Adsorbenten für wahrscheinlich, in der Weise, daß die Farbbase durch reine Oberflächenkräfte an das Substrat gebunden wird, während das Anion des Farbstoffes als freie Säure in der Flotte verbleibt. Er stellte im Gegensatz zu den Vorgenannten fest, daß die Flotte sauer reagierte, bestimmte aber nicht die Wasserstoffionen-Konzentration, wie dies später von Michaelis und Rona geschah. Zu erwähnen sind noch die Arbeiten von Pelet-Jolivet[5]), Pelet und Le Grand[6]), Dittler[7]) u. a.

Wie steht es nun mit der Adsorption durch nicht salzartige Adsorbentien? (Kohle, anorganische Oxyde, etc.) Freundlich hat diesbezüglich eine Regel aufgestellt, die besagt, daß die Adsorption eines gelösten Stoffes weitgehend unabhängig ist von der chemischen Natur des Adsorbens; oder: Die Reihenfolge der Intensität, mit der verschiedene Adsorptive von einem bestimmten Substrat adsorbiert werden, bleibt dieselbe auch für ein beliebiges anderes Substrat, z. B.

$$\frac{\text{Kohle}}{\text{Kristallviolett}} : \frac{\text{Kohle}}{\text{Neufuchsin}} : \frac{\text{Kohle}}{\text{Patentblau}} : \ldots\ldots$$

$$= \frac{\text{Kieselsäure}}{\text{Kristallviolett}} : \frac{\text{Kieselsäure}}{\text{Neufuchsin}} : \frac{\text{Kieselsäure}}{\text{Patentblau}} : \ldots\ldots$$

Diese Regel ist für Freundlich der Ausdruck einer rein physikalischen Natur des Adsorptionsvorganges, der auf Oberflächenkräfte zurückzuführen ist. Rona und Michaelis[8]) sind geneigt, diese Regel stark einzuschränken. Einmal lassen sie sie nur gelten für Nichtelektrolyte und auch hier machen sie hauptsächlich die chemische Natur des Adsorbens für das Adsorptionsvermögen verantwortlich. Diese Diskussion: „Oberflächenkräfte

[4]) Freundlich u. Losev, Z. f. phys. Ch. **59**, 284 (1907), Freundlich, Z. f. phys. Ch. **57**, 385 (1906).

[5]) Pelet-Jolivet, Koll. Z. **5**, 85 (1909).

[6]) Pelet u. Le Grand, Koll. Z. **2**, 41 (1907), Pelet u. Le Grand, Chem. Ztg. **31**, 803 (1907).

[7]) Dittler, Koll. Z. **5**, 93 (1909).

[8]) L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Ztschr. **102**, 274 (1920).

oder chemische Kräfte" könnte für einen Streit um Worte gehalten werden, denn man kann mit Fodor[9]) der Ansicht sein, „daß auch die Oberfläche des Adsorbens aus ‚seinem Stoff' besteht, und daß die chemosorptiven Kräfte, obgleich sie ‚dem Stoff des Adsorbens anhaften' in ihrer Intensität von der Ausbildung der Oberfläche abhängig sind." Michaelis und Rona[10]) sehen, außer bei Kohle, überall nur Austauschadsorption, bei salzartigen Adsorbentien in der bereits erwähnten Weise, bei nicht salzartigen Substraten als Austausch mit den diesen anhaftenden Verunreinigungen. Hiermit gehen die beiden Autoren aber zu weit[11]); und das ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, auf welche Weise sie zu ihren Ergebnissen gekommen sind. Nicht nur, daß sie mit unreinen Oxyden (Osmosil und Eisenhydroxyd von Kahlbaum) gearbeitet haben, wandten sie auch diese Adsorbentien in solchen Mengen an, (10—20—100 g auf 100 ccm Lösung), daß die Austauschvorgänge mit den Verunreinigungen vorherrschend sein konnten.

Neben einer Zusammenstellung der gesamten bis 1922 erschienenen Literatur über dieses Gebiet bringen Rheinboldt und Wedekind[12]) eine große Reihe von qualitativen Versuchen mit 20 Farbstoffen verschiedenster Art und zahlreichen, meist weitgehend gereinigten, anorganischen Substraten, die beweisen, daß ein charakteristischer Unterschied besteht im Verhalten der Farbstoffe gegenüber gleichsinnig oder ungleichsinnig geladenen Gelen. Insbesondere werden basische oder saure Hydroxyde jeweils nur von sauren resp. basischen Farbstoffen angefärbt, und zwar waschecht, welcher Umstand bisher nicht genügend beachtet worden war. Aus den Versuchsreihen ergab sich, daß solche Substrate, welche von basischen Farbstoffen gefärbt werden, saure und substantive Farbstoffe nicht waschecht zu binden vermögen und umgekehrt.

---

[9]) Fodor, Die Grundlagen d. Dispersoidchemie 1925, S. 66.

[10]) L. Michaelis u. P. Rona, Biochem. Ztschr. **97**, 57—84 (1919).

[11]) Diese ablehnende Auffassung wird auch von R. Zsigmondy geteilt, vergl. „Koll. Chemie" 5. Aufl. 1925, I. S. 93.

[12]) Rheinboldt u. Wedekind, Kolloidchem. Beihefte. **17**, 115 bis 188 (1923).

Niemals werden von demselben Substrat basische und saure Farbstoffe in gleicher Weise fixiert. Die einzige Ausnahme bildet der Kohlenstoff in Form der amorphen Kohle, der beide Farbstoffklassen waschecht zu binden vermag.

Diese Gesetzmäßigkeit kommt nur zum Ausdruck, wenn man die gegen Auswaschen beständige Färbung betrachtet, und gilt scharf nur für die echt gelösten Farbstoffe. Bei kolloid gelösten Farbstoffen kann beim Auswaschen eine schwierig zu entfernende Färbung zurückbleiben. Diese Erscheinungen wurden nicht nur bei Oxyden von chemisch mehr oder minder ausgeprägtem basischem oder saurem Charakter beobachtet (SiO_2, TiO_2, SnO_2, ZrO_2, ThO_2, CeO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, BeO, ZnO, MgO, PbO), sondern auch bei Sulfiden (As_2S_3, Sb_2S_3, CdS) und Chloriden (AgCl).) Auch einige Versuche mit reversiblen anorganischen Kolloiden anstelle der Farbstoffe fielen im gleichen Sinne aus.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde geschlossen, daß der Adsorption ein chemischer Vorgang zu Grunde liege, und der Begriff der „elektroaffinen" Adsorption geprägt, der besagen will, daß bei der Adsorption dieselben Kräfte wirksam sind, wie bei dem Zustandekommen chemischer Verbindungen. Es werden zur Erklärung die elektrostatischen Kräfte des Kristallgitters herangezogen, die an der Oberfläche des Adsorbens nicht zur Absättigung gelangt sind.

Zsigmondy[18]) bemerkt zu diesen Betrachtungen, denen er sich weitgehend anschließt, daß ihm gewöhnliche chemische Reaktionen, die an der Oberfläche der Primärteilchen der Gele vor sich gehen, wahrscheinlicher erscheinen als die Wirkung von Gittervalenzen. In der Literatur finden sich zahlreiche Widersprüche bezüglich der Anfärbung anorganischer Substrate durch organische Farbstoffe, die darauf zurückzuführen sind, daß die einen Autoren die waschechte Färbung der Substrate angeben, die anderen dagegen die Farbstoffaufnahme durch Restbestimmung des Farbstoffgehalts der Flotte bestimmten. Diese beiden Methoden müssen notwendig zu verschiedenen Resultaten führen, da die Farbstoffaufnahme aus einer Lösung (Adsorption) nicht identisch ist mit waschechter Färbung.

[18]) R. Zsigmondy, „Kolloidchemie" 5. Aufl. 1925, Bd. I. S. 94.

Es war nun meine Aufgabe, zu prüfen, ob hinsichtlich der Sorption solcher Farbstoffe, die ein Substrat waschecht zu färben vermögen, den Farbstoffen gegenüber, die diese Eigenschaft nicht besitzen, Unterschiede bestehen. Die Versuche führte ich mit folgenden Adsorbentien aus:

1. Saure Substrate: Elsmosil, Kieselsäure-Gel, Mangandioxyd-Gel.
2. Basische Substrate: Fasertonerde, Aluminiumhydroxyd-Gel, Zirkonhydroxyd-Gel, Eisenhydroxyd-Gel.

Diese Substrate wurden kombiniert mit folgenden Farbstoffen:

1. Saure Farbstoffe: Pikrinsäure, Kristallponceau 6 R, Kongorot.
2. Basische Farbstoffe: Methylenblau, Neufuchsin.

Es zeigte sich, daß die Aufnahme der Farbstoffe in allen Fällen der bekannten Adsorptionsisotherme folgt, doch wird von einem basischen Gel ein saurer Farbstoffe in bedeutend stärkerem Maße aufgenommen als ein basischer Farbstoff, und umgekehrt, wie aus nachstehender tabellarischer Übersicht der Versuchsergebnisse hervorgeht, in der „n“ und „K“ die Konstanten der Adsorptionsgleichung

$$y = K.x^n$$

bedeuten.

Wenn man in dem Faktor K in roher Annäherung ein Maß für das Adsorptionsvermögen des Substrats sehen will,[14]) so zeigt die Tabelle recht gut das soeben skizzierte Verhalten von Adsorbens zu Farbstoffen gleichsinnigen oder gegensinnigen Charakters. Eine Ausnahme bildet das Verhalten von Pikrinsäure und Kieselsäure. Es bestätigte sich wiederum das grundsätzlich verschiedene Verhalten basischer oder saurer Farbstoffe gegenüber sauren oder basischen Substraten bezüglich ihrer waschechten Fixierung, obwohl in beiden Fällen eine Adsorption stattfindet.

[14]) L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, 1910, S. 83.

Adsorbens	Wassergehalt %	Angewandt feucht g	Angewandt Trockensubstanz g	Methylenblau K	Methylenblau n	Neufuchsin K	Neufuchsin n	Kristallponceau K	Kristallponceau n	Pikrinsäure K	Pikrinsäure n
Elsmosil	19,4	5,0	4,03	21,49	0,19						
		5,0	4,03	23,29	0,16						
		2,5	2,02			9,65	0,17				
		10,0	8,06							31,58	0,06
		5,0	4,03							15,85	0,05
SiO_2	88,5	10,0	1,150	9,79	0,11						
		5,0	0,575							10,55	0,13
MnO_2	61,7	5,0	1,915							0,79	0,70
	72,0	5,0	1,400	12,51	0,10						
	79,7	4,0	0,812			6,74	0,42				
Fasertonerde	20,9	1,5	1,19	0,23	0,96						
		1,0	0,79					8,17	0,08		
		1,0	0,79							1,59	0,51
Al_2O_3	90,7	5,0	0,465					4,32	0,25		
	93,9	10,0	0,610							22,65	0,15
Fe_2O_3	91,1	5,0	0,445							17,44	0,10
		5,0	0,445							17,28	0,12
ZrO_2	75,8	3,0	0,789							28,77	0,08

Experimenteller Teil.

I. Die Bestimmung der Farbstoffe.

Die Azofarbstoffe und diejenigen Farbstoffe, die Leukoverbindungen liefern, wurden nach der Methode von Knecht und Hibbert[15]) durch Titration mit Titantrichloridlösung bestimmt. Die Titanlösung im Vorratsgefäß wurde mit Paraffinöl überschichtet und stand unter Wasserstoffdruck; sie wurde hergestellt durch Auflösen von käuflichem Titanpulver in konzentrierter Salzsäure. Nachdem eine ungefähre Gehaltsbestimmung der Lösung gemacht worden war, wurde mit ausgekochtem Wasser so

[15]) Knecht u. Hibbert, Berichte **36** 1549 u. 3319 (1905); vergl. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse 1912, Bd. 2, S. 743 u. 809.

weit verdünnt, daß in roher Annäherung die gewünschte Konzentration erreicht war. Die genaue Einstellung erfolgte mit n/100 Ferrichloridlösung.

Methylenblau ließ sich leicht durch direkte Titration bestimmen. Die Entfärbung der Lösung trat augenblicklich ein. Es mußte nur dafür gesorgt werden, daß die Titration in der Siedehitze vor sich ging, daß viel Salzsäure zugegen war, und daß die Titration nicht zulange dauerte. Kohlendioxydabschluß war dann nicht erforderlich, doch wurde zur größeren Sicherheit meistens davon Gebrauch gemacht.

Kristallponceau 6 R lag in 90,2%iger Form vor. Gegen die Reduktionswirkung der Titanlösung war der Farbstoff bedeutend widerstandsfähiger. Bei Zusatz von Natriumtartrat ging die Reduktion schneller von statten, doch wurde das Arbeiten in salzsaurer Lösung vorgezogen und mit einem Überschuß an Reduktionsmittel operiert, das mit einer n/100 Methylenblaulösung zurücktitriert wurde. Die vollständige Entfärbung trat erst ein, wenn nach Zusatz der Reduzierflüssigkeit einige Zeit (1—2 Minuten) zum Sieden erhitzt wurde. Um eine schnelle Reduktion zu bewirken, muß ein großer Überschuß an Titanchloridlösung zugegeben werden. Während des Titrierens wurde ein Kohlensäurestrom über die Flüssigkeit geleitet. Nach einiger Übung ließen sich auf diese Weise gut übereinstimmende Resultate erzielen.

Kongorot machte die meisten Schwierigkeiten. Bei Zugabe der sauren Titanlösung flockte leicht die Kongosäure aus. Die Titration geschah in weinsaurer Lösung unter Kohlensäureabschluß mit einem Überschuß des Reduktionsmittels, das mit Methylenblau zurücktitriert wurde.

Neufuchsin (87,0%ig) ließ sich nur bestimmen mit einem Überschuß an Reduktionsmittel in einer Lösung, die viel Natriumbitartrat enthielt. Salzsäure, Seignettesalz und Natriumtartrat erwiesen sich als ungeeignet. Die Titrationen wurden in der Siedehitze unter Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Bei dieser Arbeitsweise erfolgte die Reduktion sehr schnell; es wurden gut übereinstimmende Werte erhalten.

Pinkrinsäure wurde mit Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthaleïn oder Kongorot als Indikator titriert.

II. Adsorptionsversuche.

Allgemeine Versuchsanordnung.

Das Gel wurde auf der Handwage abgewogen und in Pulverflaschen mit Glasstopfen gegeben. Bei jeder Versuchsreihe wurde jeweils dieselbe Gewichtsmenge des Gels mit Farbstofflösungen verschiedener Konzentration unter gleichen Bedingungen behandelt. Aus einer Bürette wurde zunächst die Wassermenge, die zur Verdünnung des Farbstoffes nötig war, und aus einer zweiten Bürette die Farbstofflösung zugegeben. Das Volumen der auf diese Weise über das Gel gebrachten Farbstofflösung betrug immer 100 ccm. Jeweils eine Flasche jeder Versuchsreihe wurde vorerst mit einer geringen Menge der unverdünnten Farbstofflösung beschickt und später mit Wasser auf 100 ccm Gesamtlösung gebracht, um über die Reversibilität der Adsorption Anhaltspunkte zu gewinnen. Die so beschickten Flaschen wurden kräftig umgeschüttelt, bis das Gel fein verteilt war, und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. War das Gel sehr zäh, so wurden Glasperlen hinzugegeben. Wenn sich das Gel abgesetzt hatte, wurde von der klaren überstehenden Lösung ein Teil abpipettiert und deren Farbstoffgehalt bestimmt. Ein Filtrieren der Farbstofflösung wurde möglichst vermieden, nur bei Flüssigkeiten, die auch nach langem Stehen nicht klar absetzten, mußte durch Sintertiegel filtriert werden, wobei die ersten Anteile des Filtrats verworfen wurden.

A. Elsmosil als Substrat.

Elsmosil wurde von der Elektro-Osmose A. G. Berlin bezogen. Das Präparat enthält 80,6 % SiO_2.

1. Elsmosil und Methylenblau I.

Angewandtes Substrat: 5 g Elsmosil; Versuchsdauer: 20 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Methylenblau		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	10	0,0935	0,24	0,0022	9,76	0,0913
2	20	0,1870	0,59	0,0055	19,41	0,1815
3	30	0,2805	3,06	0,0286	26,94	0,2519
4	30	0,2805	3,06	0,0286	26,94	0,2519
5	50	0,4675	15,45	0,1444	34,55	0,3231
6	75	0,7012	32,55	0,3042	42,45	0,3970
7	100	0,9345	55,10	0,5149	44,90	0,4196

Flasche Nr. 4 wurde zunächst mit 30 ccm n/20 Methylenblaulösung beschickt und erst nach zwei Stunden mit 70 ccm Wasser verdünnt, so daß ihre Konzentration nunmehr der von Nr. 3 entsprach. Die Werte der Versuche Nr. 3 und 4 stimmen vollkommen überein, sodaß man auf restlose Reversibilität der Adsorption schließen müßte. Jedoch wird der Grund dafür vielleicht darin zu suchen sein, daß für diesen Versuch eine ungünstige Konzentration gewählt worden war.

Die graphische Darstellung der x- und y-Werte ergibt das Bild einer normalen Adsorptionskurve, deren Gültigkeit dadurch bewiesen wird, daß die logarithmischen Werte der Versuche Nr. 2, 3, 4, 5, 6, 7 auf einer Geraden liegen. Für „n" berechnet sich im Mittel 0,19, für K = 21,49.

1a. Elsmosil und Methylenblau II.

Angewandtes Substrat: 5 g Elsmosil, Versuchsdauer: 3 Tage.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Methylenblau		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	10	0,0935	0,0	0,0000	10,0	0,0935
2	20	0,1870	2,0	0,0187	18,0	0,1683
3	30	0,2805	3,4	0,0318	26,6	0,2487
4	50	0,4675	13,4	0,1252	36,6	0,3423
5	50	0,4675	12,6	0,1178	37,4	0,3497
6	75	0,7012	32,4	0,3028	42,6	0,3984
7	100	0,9345	56,3	0,5262	43,7	0,4083

Flasche Nr. 5 enthielt zunächst 50 ccm n/20 Methylenblaulösung und wurde, nach zweitägigem Stehen, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Es ist nunmehr deutlich ersichtlich, daß die aufgenommene Farbstoffmenge nicht reversibel gebunden ist. Dies wurde auch durch einen Auswaschversuch bestätigt. Das Elsmosil war waschecht gefärbt.

Die Werte der Versuche Nr. 1, 2, 3, 4, 6, 7 ordnen sich zu einer normalen Adsorptionskurve, während der Punkt 5 oberhalb der Kurve liegt, wie es für die Irreversibilität der Adsorption gefordert wird. Bei der Genauigkeit, mit der sich das Methylen-

blau titrieren läßt, liegt die Differenz der Werte der Versuche 4 und 5 außerhalb der Versuchsfehler. Die logarithmischen Werte aus den Versuchen 3, 5, 6, 7 liegen auf einer Geraden. Für die Konstanten n und K ergeben sich die Werte: 0,16 und 23,29.

2. Elsmosil und Neufuchsin.

Angewandtes Substrat: 2,5 g Elsmosil; Versuchsdauer: 48 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Neufuchsin		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	10	0,0796	2,1	0,0167	7,9	0,0529
2	15	0,1193	3,5	0,0278	11,5	0,0915
3	20	0,1591	6,2	0,0493	13,8	0,1098
4	30	0,2387	15,4	0,1225	14,6	0,1162
5	30	0,2387	13,0	0,1034	17,0	0,1353
6	45	0,3579	27,8	0,2210	17,2	0,1369
7	65	0,5170	46,6	0,3706	18,4	0,1464
8	90	0,7158	71,0	0,5646	19,0	0,1512

Bei Versuch 5 wurde das Substrat zunächst mit 30 ccm Farbstofflösung behandelt, die erst nach 24 Stunden mit 70 ccm Wasser auf 100 ccm verdünnt wurden. Aus dieser Kontrollflasche wurde mehr Farbstoff adsorbiert als aus Nr. 4, sodaß man auf Irreversibilität der Adsorption schließen darf. Die Werte sämtlicher Versuche ordnen sich zu einer normalen Adsorptionskurve, die logarithmischen Werte aus den Versuchen 2, 3, 4, 6, 7, 8 liegen auf einer Geraden. Für die Konstanten n und K berechnen sich die Mittelwerte 0,17 und 9,65.

Das Elsmosil war rot gefärbt; der Farbstoff war waschecht fixiert.

3. Elsmosil und Pikrinsäure I.

Angewandtes Substrat: 10 g Elsmosil; Versuchsdauer: 4 Wochen.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Pikrinsäure		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	10	0,1145	0,65	0,0068	9,35	0,1077
2	15	0,1718	0,7	0,0080	14,3	0,1638
3	25	0,2863	2,0	0,0229	23,0	0,2634
4	25	0,2863	1,4	0,0160	23,6	0,2703
5	35	0,4009	2,6	0,0298	32,4	0,3711
6	50	0,5725	12,7	0,1453	37,3	0,4272
7	65	0,7444	26,6	0,3046	38,4	0,4398
8	80	0,9161	41,0	0 4494	39,0	0,4667
9	100	1,1453	61,0	0,6786	39,0	0,4667

Das Substrat setzte sich sehr langsam ab. Nach 4 Wochen hatte sich das Elsmosil klar abgesetzt. Flasche 4 wurde zur Kontrolle der Reversibilität der Adsorption zunächst mit 25 ccm n/20 Pikrinsäurelösung beschickt, nach 2 Tagen wurde mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die aus den Werten der adsorbierten und nicht adsorbierten Farbstoffmengen konstruierte Kurve steigt zuerst außerordentlich steil an, um dann in einen fast horizontalen Verlauf überzugehen. Die logarithmierten Werte der Versuche 5, 6, 7, 8 liegen auf einer Geraden, die der ersten drei Versuche fallen aus dem Verlauf der Geraden heraus. Über die Reversibilität der Adsorption läßt sich nichts aussagen. Aus dem Elsmosil ließ sich der Farbstoff auswaschen, doch behielt das Substrat einen schwachen Stich ins gelbliche. Für die Konstanten n und K berechnen sich die Werte 0,06 und 31,58.

3a. Elsmosil und Pikrinsäure II.

Angewandtes Substrat: 5 g Elsmosil; Versuchsdauer: 10 Tage.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Pikrinsäure		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	25	0,2863	7,4	0,0847	17,6	0,1916
2	30	0,3436	12,0	0.1374	18,0	0,2062
3	30	0,3436	11,8	0,1351	18,2	0,2085
4	35	0,4008	16,8	0,1924	18,2	0,2084
5	45	0,5153	26,2	0,3000	18,8	0,2153
6	60	0,6871	41,0	0,4695	19,0	0,2176
7	80	0,9161	60,3	0,6904	19,7	0,2257

Die Versuchsdauer wurde auf 10 Tage beschränkt. In der Flasche Nr. 3 wurden zu dem Substrat zunächst 30 ccm Farbstoff gegeben, die nach 48 Stunden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt wurden. Das Substrat hatte sich nach der angegebenen Zeit gut abgesetzt. Die ermittelten Werte der adsorbierten und nicht adsorbierten Farbstoffmengen ergeben eine normale Adsorptionskurve. Die logarithmierten Werte liegen alle auf einer Geraden. Für die Konstanten n und K berechnen sich die Werte 0,05 und 15,8. Bemerkenswert ist, daß der Wert der Konstanten K bei diesem Versuch, wo nur die Hälfte der Substratmenge der vorangehenden Versuchsreihe angewandt wurde, auch genau halb so groß ist wie dort. Über die Reversibilität der Adsorption läßt sich infolge des flachen Verlaufs der Adsorptionsisotherme nichts aussagen.

B. Kieselsäure-Gel als Substrat.

Darstellung des Kieselsäure-Gels.

Eine verdünnte Lösung von Natriumsilikat wurde langsam mit überschüssiger Ammoniumchloridlösung versetzt. Unter Freiwerden von Ammoniak fiel gallertartige Kieselsäure aus. Das Ganze erstarrte zu einer steifen Gallerte, um sich bei weiterem Zusatz von Ammonchloridlösung wieder zu einem Brei zu verteilen. Das Produkt wurde durch Dekantieren mit heißem Wasser gewaschen, darauf der Dialyse gegen warmes Wasser unterworfen, bis die Reaktionen auf Chlor und Ammoniak negativ ausfielen. Das Gel wurde auf der Nutsche abgesaugt.

Trockengehaltsbestimmung:

angewandt:	0,5832 g	0,4271 g
Glühverlust:	0,5161 „	0,3782 „
SiO_2:	0,0671 „	0,0489 „
Entspricht:	11,5 %	11,45 % SiO_2.

4. Kieselsäure-Gel und Methylenblau.

Angewandtes Substrat: 10 g SiO_2 Gel = 1,15 g SiO_2;
Versuchsdauer: 6 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Methylenblau		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	10	0,0935	0,9	0,0081	9,1	0,0854
2	15	0,1402	3,5	0,0327	11,5	0,1075
3	20	0,1869	7,4	0,0691	12,6	0,1178
4	25	0,2336	11,4	0,1065	13,6	0,1271
5	35	0,3271	20,7	0,1935	14,3	0,1336
6	50	0,4673	34,8	0,3252	15,2	0,1421
7	50	0,4673	34,4	0,3215	15,6	0,1458
8	65	0,6075	50,2	0,4692	14,8	0,1383
9	80	0,7476	64,0	0,5981	16,0	0,1495
10	95	0,8878	78,8	0,7364	16,2	0,1514

Die Flasche Nr. 7 wurde zur Prüfung der Reversibilität der Adsorption zunächst mit 50 ccm der Stammlösung beschickt, die nach 1,5 Stunden auf 100 ccm verdünnt wurde. Die erhaltenen Werte der adsorbierten und nicht adsorbierten Farbstoffmengen ordnen sich zu einer normalen Adsorptionskurve, was dadurch bewiesen wird, daß die logarithmischen Werte auf einer Geraden liegen. Der Vergleich von Versuch Nr. 6 und Nr. 7 spricht für Irreversibilität der Adsorption. Für die Konstanten „n“ und „K“ berechnen sich als Mittelwerte 0,11 und 9,79.

5. Kieselsäure-Gel und Pikrinsäure.

Angewandtes Substrat: 5 g SiO_2-Gel (0,58 g SiO_2).
Versuchsdauer: 5 Tage.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Pikrinsäure		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	5	0,0573	0,0	0,0000	5,0	0,0573
2	10	0,1145	0,4	0,0046	9,6	0,1099
3	15	0,1718	3,0	0,0345	12,0	0,1374
4	20	0,2290	6,8	0,0778	13,2	0,1512
5	25	0,2863	12,2	0,1397	12,8	0,1466
6	30	0,3436	17,2	0,1970	12,8	0,1466
7	40	0,4580	24,2	0,2770	15,8	0,1810
8	50	0,5725	33,6	0,3847	16,4	0,1878
9	50	0,5725	33,6	0,3847	16,4	0,1878

Zur Prüfung der Reversibilität der Adsorption wurde Flasche Nr. 9 zunächst mit 50 ccm n/20 Pikrinsäurelösung beschickt, und erst nach 24 Stunden das Gesamtvolumen von 100 ccm hergestellt. Die Farbe des Gels war tiefgelb. Ein Vergleich der Versuche Nr. 8 und Nr. 9 deutet auf vollkommene Reversibilität der Adsorption hin. Die Bestimmung des Farbstoffes war schwierig durchzuführen, da der Umschlag von gelb nach gelbrot in den verdünnten Lösungen schwer zu erkennen war und bei höheren Konzentrationen die Lösungen durch kolloid gelöste Kieselsäure einen Stich ins grünliche besaßen, der die Umschlagsfarbe unsicher machte. Die Versuchsresultate ergeben eine normale Adsorptionskurve, für die sich die Faktoren „n" und „K" zu 0,13 und 10,55 berechnen. Die logarithmierten Werte aus den Versuchen Nr. 2—9 ergeben eine Gerade.

Beim Auswaschen gab das Gel leicht und schnell den gesamten Farbstoff an das Waschwasser ab.

C. Mangandioxyd-Gel als Substrat.

Darstellung des Mangandioxyd-Gels.[16])

Eine Lösung von Kaliumpermanganat wurde unter Zusatz von einigen Gramm Kaliumnitrat in eine äquivalente Lösung von Mangansulfat tropfenweise eingetragen. Beide Lösungen waren stark verdünnt. Während des Fällens wurde heftig gerührt. Das ausgeschiedene Gel wurde mit heißem Wasser und durch Dialyse gereinigt. Eine Probe des als rein betrachteten Gels durfte, in konzentrierter Salzsäure gelöst, keine Reaktion auf Schwefelsäure geben; eine andere Probe wurde mit Wasser ausgekocht und das Wasser nach dem Abfiltrieren verdampft; es blieb kein Rückstand. Das Gel wurde auf der Nutsche abgesaugt und zu den Versuchen das feuchte Präparat verwandt.

Trockengehaltsbestimmung:

a) angewandt:	0,9660 g	0,6476 g	
Glühverlust:	0,6404 g	0,4307 g	
Mn_3O_4	0,3256 g	0,2169 g	
$= MnO_2$	0,3711 g	0,2472 g	
entspricht:	38,4 %	38,2 %	} MnO_2
Mittel:	38,3 %		

[16]) P. B. Sarkar und N. R. Dhar, Ztschr. f. anorg. Chemie **121**,

b) angewandt:	0,8662 g	0,4784 g	
Glühverlust:	0,7096 g	0,3944 g	
Mn_3O_4	0,1566 g	0,0840 g	
$= MnO_2$	0,1785 g	0,0958 g	
entspricht:	20,6 %	20,0 %	MnO_2
Mittel:	20,3 %		MnO_2
c) angewandt:	0,8876 g	0,5111 g	
Glühverlust:	0,6692 g	0,3859 g	
Mn_3O_4	0,2184 g	0,1252 g	
$= MnO_2$	0,2489 g	0,1427 g	
entspricht:	28,05 %	27,92 %	MnO_2
Mittel:	28,0 %		MnO_2

6. Mangandioxyd-Gel und Methylenblau.

Angewandtes Substrat: 5 g MnO_2Gel (1,4 g MnO_2).
Versuchsdauer: 2 Tage.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Methylenblau		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	5	0,0467	0,0	0,0000	5,0	0,0467
2	10	0,0935	0,1	0,0010	9,9	0,0925
3	15	0,1430	2,1	0,0224	12,9	0,1206
4	20	0,1869	5,2	0,0486	14,8	0,1383
5	30	0,2804	13,9	0,1290	16,2	0,1514
	40	0,3738	22,4	0 2093	17,6	0,1645
7	50	0,4673	31,6	0,2953	18,4	0,1720
8	50	0,4673	32,0	0,2991	18,0	0,1683
9	75	0,7009	56,5	0,5280	18,5	0,1729
10	90	0,8411	71,3	0,6654	18,7	0,1757

Bei dem Versuch Nr. 7 wurde das Gel zunächst 27 Stunden mit der unverdünnten Methylenblaulösung in Berührung gelassen, und darauf das Volumen von 100 ccm hergestellt. Die gefundenen Werte ordnen sich zu einer normalen Adsorptionskurve. Die Konstanten „n“ und „K“ sind 0,10 und 12,51.

Über die Reversibilität der Adsorption geben die Versuche Nr. 5 und Nr. 6 keine Auskunft, was nach dem Verlauf der Kurve nicht verwunderlich ist. Auch bei einem speziell angestellten Reversibilitätsversuch konnte eine Irreversibilität der Adsorption

nicht nachgewiesen werden. Zu diesem Versuch wurden in 2 Flaschen zu je 5 g Mangandioxydgel jeweils 25 ccm n/20 Methylenblaulösung gegeben. Während die Lösung in der einen Flasche sofort auf 100 ccm verdünnt wurde, geschah dies bei der zweiten Flasche erst nach 20 Stunden. Nach weiteren 24 Stunden wurde der Farbstoffgehalt der Lösungen bestimmt; es konnte jedoch kein wesentlicher Unterschied der Endkonzentration beider Versuche festgestellt werden. In den beiden Lösungen war die Endkonzentration 10,4 bzw. 10,4 und 10,5 ccm n/20 Methylenblau.

Das mit dem Farbstoff beladene Gel besaß metallischen Glanz und gab beim Waschen mit Wasser zunächst erhebliche Farbstoffmengen ab, wobei der eigenartige Glanz verschwand und ein schwarzbraun gefärbtes Substrat zurückblieb.

7a. Mangandioxyd-Gel und Methylenblau. Einfluß des Volumens der Farbstofflösung gleicher Konzentration auf die Adsorption.

Angewandtes Substrat: 10 g MnO_2gel (2,03 g MnO_2);
Versuchsdauer: 4 Tage.

Nr.	Vol. der n/40 Methylenblaulösung		nicht adsorbiert x		adsorbiert y		y berechnet auf 50 ccm
	ccm	g	ccm	g	ccm	g	g
1	50	0,2337	18,3	0,0855	31,7	0,1482	0,1482
2	100	0,4673	66,6	0,3110	33,4	0,1562	0,0781
3	150	0,7010	114,8	0,5361	35,2	0,1649	0,0550
4	300	1,4019	262,0	1,2235	38,0	0,1784	0,0297

Wie vorstehende Tabelle zeigt, nimmt mit steigendem Volumen der Lösung die adsorbierte Farbstoffmenge zu; auf jeweils 50 ccm berechnet, nimmt sie natürlich ab.

7b. Mangandioxydhydrat-Gel und Methylenblau. Einfluß der Menge des Substrats auf die Adsorption.

angewandtes MnO_2 Gel	g	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
von 125 ccm n/50 Blau adsorbiert	ccm	10,0	23,8	40,0	55,0	71,5	85,0	98,0	107,5	110,0	113,8
	mg	35	90	148	205	268	318	367	402	411	425
Differenz . . .	mg		55	57	60	63	50	50	35	10	14

In 10 Versuchen wurden je 125 ccm n/50 Methylenblaulösung mit steigenden Mengen von 1 bis 10 g Mangandioxydhydratgel behandelt. Nach 24 Stunden wurde der Farbstoffgehalt in je 25 ccm Lösung bestimmt. Wie die in vorstehender Tabelle zusammengestellten Versuchsresultate zeigen, wächst die Farbstoffaufnahme nicht linear mit der Menge des Adsorbens.

7c. Mangandioxydhydrat-Gel und Methylenblau. Einfluß der Versuchsdauer auf die Adsorption.

Angewandtes Substrat: 5 g Mangandioxydhydrat-Gel.

Nr.	nach	adsorbiert
1	7 Min.	26 2 ccm n/20 Methylenblau
2	12 „	26,9 ccm „
3	34 Stdn.	28,7 ccm „

Bei diesem Versuch zeigte sich die vielfach bestätigte Tatsache, daß die eigentliche Adsorption an der Oberfläche der Substrate sehr schnell verläuft, während bei lang fortgesetzter Versuchsdauer ein langsamer Zuwachs der Adsorption stattfindet, der auf das Eindringen der zu adsorbierenden Stoffe in das Innere der Substrate zurückgeführt wird.

In drei Flaschen wurden je 5 g Mangandioxydhydratgel (1,015 g MnO_2) mit je 50 ccm n/20 Methylenblaulösung und 75 ccm Wasser geschüttelt, und nach Verlauf der vorstehend angegebenen Zeiten in je 25 ccm der Lösungen der Farbstoffgehalt bestimmt.

8. Mangandioxydhydrat-Gel und Neufuchsin.

Angewandtes Substrat: 4 g Mangandioxydhydrat-Gel (0, 812 g MnO_2); Versuchsdauer: 48 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/28,6 Neufuchsinlösg.		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	15	0,0958	3 5	0,0224	11,5	0,0734
2	20	0,1278	5,5	0,0351	14,5	0,0927
3	25	0,1597	9,5	0,0607	15,5	0,0990
4	25	0,1597	8,0	0,0511	17,0	0,1086
5	35	0,2236	14,6	0,0933	20,4	0,1303
6	50	0,3194	24,3	0,1552	25,7	0,1642
7	75	0,4791	44,3	0,2830	30,7	0,1961
8	100	0,6388	62,5	0,3992	37,5	0,2396

Die Fuchsin-Stammlösung enthielt 6,3876 g wirksamen Farbstoff im Liter. Nr. 4 sollte als Reversibilitätsversuch dienen; daher wurde das Gel zunächst mit 25 ccm der unverdünnten Farbstofflösung behandelt, die nach 24 Stunden auf 100 ccm verdünnt wurden. Die erhaltenen Werte ergeben eine normale Adsorptionskurve, die der Gleichung

$$y = 6{,}74.x^{0{,}42}$$

genügt. Die logarithmischen Werte bilden eine Gerade. Nach den Resultaten von Versuch Nr. 3 und Nr. 4 scheint die Adsorption reversibel zu sein. Das mit dem Farbstoff beladene Gel gab tatsächlich beim Waschen mit Wasser viel Farbstoff ab. Beim dritten Durchschütteln mit je 250 ccm Wasser (Substrat von Versuch Nr. 9) war das Waschwasser noch immer kräftig gefärbt. Ob der Farbstoff durch Wasser vollständig zu entfernen ist, ließ sich bei der Eigenfarbe des Substrates nicht erkennen.

9. Mangandioxydhydrat-Gel und Pikrinsäure.

Angewandte. Substrat: 5 g Mangandioxydhydrat-Gel (1,915 g MnO_2). Versuchsdauer: 48 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Pikrinsäure		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	5	0,0573	3,6	0,0412	1,4	0,0161
2	10	0,1145	7,0	0,0802	3,0	0,0343
3	15	0,1718	10,6	0,1214	4,4	0,0504
4	20	0,2290	15,0	0,1718	5,0	0,0572
5	30	0,3436	22,6	0,2588	7,4	0,0848
6	40	0,4580	30,8	0,3527	9,2	0,1053
7	50	0,5725	39,4	0,4511	10,6	0,1214
8	50	0,5725	39,2	0,4488	10,8	0,1237
9	70	0,8017	56,8	0,6506	13,2	0,1511
10	95	1,0080	78,0	0,8132	17,0	0,1947

Die Stammlösung der Pikrinsäure war 1/20 normal. Bei Versuch Nr. 8 wurde das Gel zur Prüfung der Reversibilität der Adsorption mit 50 ccm der Stammlösung behandelt, die nach 24 Stunden mit Wasser auf das Gesamtvolumen von 100 ccm gebracht wurden. Die Titration der Pikrinsäure erfolgte mit Natronlauge und Kongorot als Indikator. Nach Aussage der

Versuche Nr. 7 und Nr. 8 handelt es sich um eine vollkommen reversible Adsorption. Die erhaltenen Resultate ergeben eine normale Adsorptionskurve; die Faktoren „n“ und „K“ berechnen sich zu 0,70 und 0,79. Die logarithmischen Werte der Versuche Nr. 2 bis Nr. 10 ergeben eine Gerade.

D. Fasertonerde als Substrat.

Die „Fasertonerde nach H. Wislicenus“ wurde von E. Merck-Darmstadt bezogen. (79,1 % Al_2O_3)

10. Fasertonerde und Pikrinsäure.

Angewandtes Substrat: 1 g Fasertonerde; Versuchsdauer: 2 Tage.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Pikrinsäure		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	15	0,1718	10	0,1145	5	0,0573
2	20	0,2290	13,8	0,1466	7,2	0,0824
3	30	0,3436	21,4	0,2451	8,6	0,0985
4	30	0,3436	21,6	0,2474	8,4	0,0962
5	45	0,5154	36,0	0,4123	9,0	0,1031
6	60	0,6870	49,3	0,5645	10,7	0,1225
7	80	0,9160	67,0	0,7671	13,0	0,1489
8	100	1,1453	85,0	0,9735	15,0	0,1718

Bei Versuch Nr. 4 wurde zur Prüfung der Reversibilität der Adsorption das Substrat zunächst mit 30 ccm n/20 Pikrinsäurelösung behandelt, die erst nach 17 Stunden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt wurden. Die Pikrinsäure wurde nach Beendigung des Versuches mit n/40 Natronlauge unter Zugabe von Phenolphthalein bei Eiskühlung titriert. Die konzentrierten Lösungen, von Versuch Nr. 5 an, waren getrübt; die Trübung ließ sich durch Zentrifugieren nicht beseitigen.

Die erhaltenen Werte der adsorbierten und nicht adsorbierten Mengen Pikrinsäure liefern eine Adsorptionsisotherme, die der Gleichung

$$y = 1{,}59.x^{0{,}51}$$

genügt; die logarithmierten Werte bilden ungefähr eine Gerade. Nach Aussage von Versuch Nr. 3 und Nr. 4 ist die Adsorption reversibel.

11. Faſertonerde und Kriſtallponceau.

Angewandtes Subſtrat: 1 g Faſertonerde; Verſuchsdauer: 42 Stunden.

Nr.	100 ccm Löſung enthielten Kriſtallponceau		nicht adſorbiert x		adſorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	5	0,0414	0,0	0,0000	5,0	0,0414
2	10	0,0827	1,5	0,0124	8,5	0,0703
3	20	0,1654	10,0	0,0827	10,0	0,0827
4	30	0,2481	20,0	0,1654	10,0	0,0827
5	30	0,2481	19,4	0,1604	10,6	0,0877
6	45	0,3722	34,2	0,2829	10,8	0,0893
7	65	0,5376	54,1	0,4474	10,9	0,0902
8	100	0,8271	87,2	0,7212	12,8	0,1059

Die verwendete Stammlöſung enthielt 8,2717 g Farbſtoff im Liter, war alſo 1/16,6 normal. Das Subſtrat in Verſuch Nr. 5 wurde zunächſt mit 30 ccm der unverdünnten Stammlöſung behandelt, die nach 24 Stunden mit 70 ccm Waſſer verdünnt wurden. Die erhaltenen Werte ergeben eine normale Adſorptionsiſotherme. Für die Faktoren „n“ und „K“ berechnen ſich die Werte 0,08 und 8,17. Die logarithmiſchen Werte der Verſuchsreſultate Nr. 2 bis Nr. 7 liegen auf einer Geraden. Die Werte des Verſuchs Nr. 8 zeigen eine geringe Abweichung. Ein Vergleich der Verſuche Nr. 4 und Nr. 5 ſpricht für vollkommene Reverſibilität der Adſorption. Trotzdem ließ ſich durch Auswaſchen der Farbſtoff nicht aus dem Subſtrat entfernen. Bereits nach zweimaligem Durchſchütteln mit je 200 ccm Waſſer (Subſtrat von Verſuch Nr. 7) war das Waſchwaſſer vollkommen farblos.

12. Faſertonerde und Methylenblau.

Angewandtes Subſtrat: 1,5 g Faſertonerde; Verſuchsdauer: 4 Tage.

Nr.	100 ccm Löſung enthielten n/20 Methylenblau		nicht adſorbiert x		adſorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	15	0,1402	12,4	0,1159	2,6	0,0243
2	20	0,1869	16,6	0,1551	3,4	0,0318
3	25	0,2336	20,8	0,1943	4,2	0,0393
4	25	0,2336	20,8	0,1943	4,2	0,0393
5	45	0,4205	37,6	0,3513	7,4	0,0692

Versuch Nr. 4 diente als Kontrollversuch zur Prüfung der Reversibilität der Adsorption. Bei ihm wurde Substrat zunächst 24 Stunden mit 25 ccm n/20 Methylenblaulösung behandelt, die hernach mit 75 ccm Wasser verdünnt wurden. Das Adsorbens setzte sich schlecht ab. Durch Zugabe konzentrierter Chlorkaliumlösung, sowie durch Filtrieren unter vermindertem Druck konnte die Trübung nicht beseitigt werden. Diese Störungen machten sich vor allem bei den konzentrierteren Lösungen bemerkbar. Bei diesen konnte infolge der undurchsichtigen Farbe der Lösungen nicht festgestellt werden, ob sich die Fasertonerde bereits abgesetzt hatte und die Lösungen frei von suspendierten Teilchen waren. Daher mußten die ebenfalls angesetzten Versuche mit konzentrierteren Lösungen Nr. 6—7 verworfen werden. Die Resultate der Versuche Nr. 1—5 ergeben eine Adsorptionskurve, die der Gleichung

$$y = 0{,}23 \cdot x^{0{,}96}$$

genügt. Die logarithmischen Werte der Resultate der Versuche Nr. 1 bis Nr. 5 liegen auf einer Geraden. Ein Vergleich von Versuch Nr. 3 mit Nr. 4 spricht für Reversibilität der Adsorption. Tatsächlich gab das hellblau gefärbte Substrat schon nach kurzem Waschen mit Wasser den Farbstoff wieder vollständig ab. Nach dem dritten Durchschütteln mit 250 ccm Wasser war das Substrat von Versuch Nr. 5 rein weiß, das Waschwasser farblos geworden.

E. Aluminiumoxydhydrat-Gel als Substrat.

Darstellung des Aluminiumoxydhydrat-Gels.

Aluminiumoxydhydratgel wurde dargestellt nach den Angaben von Willstätter[17]). Das Gel wurde durch Dialyse gereinigt. Proben des reinen Gels gaben, in Natronlauge gelöst, keine Reaktion auf Ammoniak, in Salzsäure gelöst, keine Schwefelsäurereaktion, auch nicht nach längerem Stehen.

Trockengehaltsbestimmung:

	a		b	
angewandt:	0,5686 g	0,4842 g	0,7413 g	0,4992 g
Glühverlust:	0,5157 g	0,4393 g	0,6954 g	0,4688 g
Al_2O_3	0,0529 g	0,0449 g	0,0459 g	0,0304 g
entspricht:	9,30 %	9,28 %	6,20 %	6,08 %
Mittel:	9,29 %		6,19 %	

13. Aluminiumoxydhydrat-Gel und Pikrinsäure.

Angewandtes Substrat: 10 g Aluminiumoxydhydrat-Gel = 0,61 g Al_2O_3; Versuchsdauer: 30 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Pikrinsäure		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	10	0,1145	0,0	0,0000	10,0	0,1145
2	25	0,2863	1,5	0,0172	23,5	0,2691
3	50	0,5727	16,2	0,1856	33,8	0,3871
4	50	0,5727	13 0	0,1489	37,0	0,4238
5	75	0,8590	34,0	0,3894	41,0	0,4696
6	100	1,1453	58,8	0,6733	41,2	0,4720

Bei Versuch Nr. 4 wurde das Gel zur Kontrolle der Reversibilität der Adsorption zunächst mit 50 ccm der unverdünnten Farbstofflösung behandelt, die nach 24 Stunden mit 50 ccm Wasser verdünnt wurden. Die konzentrierteren Lösungen waren getrübt und hatten einen grünlichen Schimmer, der die Bestimmung des Farbstoffes erschwerte.

Die Versuche Nr. 3 und Nr. 4 zeigen, daß die Adsorption nicht reversibel ist. Die erhaltenen Versuchsresultate ergeben eine normale Adsorptionskurve; die logarithmierten Werte der

[17]) R. Willstätter, Berichte **56**, 1117 (1923).

Versuche Nr. 2 bis 6 liefern eine Gerade. Der Versuch Nr. 4 fällt auch hier deutlich heraus. Für die Faktoren „n“ und „K“ berechnen sich die Werte 0,15 und 22,65. Das Gel war nach der Adsorption stark gelb gefärbt und gab beim Waschen mit Wasser den Farbstoff nicht ab.

14. Aluminiumoxydhydrat-Gel und Kristallponceau.

Angewandtes Substrat: 5 g Al_2O_3-Gel = 0,465 g Al_2O_3;
Versuchsdauer: 24 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/16,6 Kristallponceau		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	5	0,0414	1,5	0,0124	3,5	0,0290
2	10	0,0827	3,9	0,0323	6,1	0,0504
3	20	0,1654	12,0	0,0993	8,0	0,0662
4	30	0,2481	20,5	0,1696	9,5	0,0785
5	30	0,2481	19,9	0,1646	10,1	0,0835
6	45	0,3722	34,6	0,2862	10,4	0,0860
7	70	0,5790	59,6	0,4930	10,4	0,0860
8	100	0,8271	86,6	0,7163	13,4	0,1108

Die Stammlösung enthielt 8,2717 g Farbstoff im Liter. Versuch Nr. 5 diente zur Kontrolle der Reversibilität der Adsorption. Daher wurde das Substrat zunächst 20 Stunden mit 30 ccm der unverdünnten Stammlösung zusammengebracht, die dann mit 70 ccm Wasser verdünnt wurden.

Die erhaltenen Resultate ergeben eine Adsorptionsisotherme, für die die Gleichung gilt:

$$y = 4{,}32 \cdot x^{0{,}25}$$

Nach den Versuchen Nr. 4 und Nr. 5 scheint die Adsorption nicht vollkommen reversibel zu sein. Die logarithmierten Werte der Versuche Nr. 2, 3, 5, 6, 8 bilden eine Gerade, die Werte von Versuch Nr. 7 fallen etwas heraus.

F. Eisen (3) oxydhydrat-Gel als Substrat.

Darstellung des Eisen(3)oxydhydrat-Gels.

In eine verdünnte Lösung von Eisenammonalaun wurde unter Kühlung und Rühren Ammoniak eingetragen. Das

schleimige Gel wurde abgesaugt und durch Dialyse gereinigt, bis die Reaktionen auf Ammoniak und Schwefelsäure ausblieben.

Trockengehaltsbestimmung:

angewandt:	0,4137	0,5231
Glühverlust:	0,3773	0,4753
Fe_2O_3	0,0364	0,0468
entspricht:	8,8 % Fe_2O_3	8,96 % Fe_2O_3

15. Eisen(3)oxydhydrat-Gel und Pikrinsäure I.

Angewandtes Substrat: 5 g Fe_2O_3-Gel (0,445 g Fe_2O_3).
Versuchsdauer: 24 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Pikrinsäure		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	5	0,0573	0,0	0,0000	5,0	0,0573
2	10	0,1145	0,0	0,0000	10,0	0,1145
3	15	0,1718	0,3	0,0034	14,7	0,1684
4	20	0,2290	1,5	0,0172	18,5	0,1118
5	25	0,2863	4,0	0,0458	21,0	0,2405
6	30	0,3436	8,2	0,0939	21,8	0,2497
7	40	0,4580	16,8	0,1924	23,2	0,2656
8	45	0,5154	21,0	0,2405	24,0	0,2749
9	45	0,5154	19,2	0,2198	25,8	0,2956
10	80	0,9160	52,0	0,5954	28,0	0,3206

In Versuch Nr. 9 wurde das Gel zunächst mit 45 ccm n/20 Pikrinsäurelösung zusammengebracht, die nach drei Stunden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt wurden. Die konzentrierteren Lösungen waren, offenbar durch kolloid gelöstes Eisenhydroxyd, rötlich gefärbt, sodaß der Farbumschlag bei der Titration schwer zu erkennen war. Daher wurde als Indikator Kongorot verwandt, womit befriedigend übereinstimmende Werte erzielt wurden. Die erhaltenen Versuchsresultate ergeben eine Adsorptionsisotherme, die der Gleichung

$$y = 17{,}28 \cdot x^{0{,}12}$$

folgt. Die logarithmischen Werte der Versuche Nr. 3 bis Nr. 10 liegen auf einer Geraden. Nach den Ergebnissen der Versuche Nr. 8 und Nr. 9 besteht keine Reversibilität der Adsorption.

15a. Eisen(3)oxydhydrat-Gel und Pikrinsäure II.
Angewandtes Substrat: 5 g Ferrioxydhydratgel (0,445 g Fe_2O_3);
Versuchsdauer: 24 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Pikrinsäure		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	15	0,1718	0,2	0,0023	14,8	0,1695
2	20	0,2290	1,4	0,0160	18,6	0,2130
3	25	0,2863	4,6	0,0527	20,4	0,2336
4	30	0,3436	7,5	0,0859	22,5	0,2577
5	40	0,4580	17,4	0,1992	22,6	0,2588
6	50	0,5725	28,0	0,3206	22,0	0,2519
7	75	0,8589	47,5	0,5439	27,5	0,3150

Die Versuchsbedingungen entsprachen denen der vorangehenden Versuchsreihe. Die Farbstoffbestimmung wurde hier abweichend so durchgeführt, daß die getrübten Lösungen mit n/40 Natronlauge übersättigt wurden. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen Eisenhydroxyds wurde von der überstehenden klaren Lösung ein Teil abpipettiert und darin die Natronlauge mit n/40 Salzsäure zurücktitriert. Die so erhaltenen Resultate zeigten jedoch keine gute Übereinstimmung. Im Ganzen stimmt jedoch das Versuchsergebnis mit dem der vorangehenden Versuchsreihe überein, denn für die Faktoren „n" und „K" ergeben sich ungefähr dieselben Werte. Die Gleichung der Adsorption lautet:

$$y = 17{,}44 \cdot x^{0{,}10}.$$

G. Zirkondioxydhydrat-Gel als Substrat.

Darstellung des Zirkondioxydhydrat-Gels.[18])

100 g gereinigtes Zirkonoxychlorid wurden in 100 g Wasser gelöst. Die filtrierte, klare, mit Eis gekühlte Lösung wurde unter beständigem Rühren langsam mit 100 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt. Es muß ein Überschuß an Ammoniak vorhanden sein, da sich sonst das Chlor durch Auswaschen nicht beseitigen läßt. (Nach Gmelin-Kraut, Bd. VI, 19 fällt Am-

[18]) E. Wedekind und H. Wilke, Kolloid Ztschr. **34**, 5 (1924); **34**, 84 (1924).

moniak aus Zirkonoxychloridlösungen basisches Chlorid, das erst nach längerem Waschen in Hydroxyd übergeht.) Das Gel wurde sofort auf dem Koliertuch, dann durch Dekantieren mit destilliertem Wasser ausgewaschen und schließlich gegen warmes Wasser dialysiert, bis eine Probe, in Salzsäure gelöst, keine Reaktion auf Ammoniak, in Salpetersäure gelöst, keine Reaktion auf Chlor mehr gab. Das Gel war schleimig und ließ sich schwer reinigen.

Ein auf diese Weise dargestelltes Zirkondioxyd-Gel enthielt 24,2 %, ein anderes 26,35 % Zirkondioxyd.

Trockengehaltsbestimmung:

angewandt:	I. 0,6432 g	II. 0,6632 g
Glühverlust:	0,4875 g	0,4884 g
ZrO_2	0,1557 g	0,1748 g
Entspricht:	24,2 % ZrO_2	26,35 % ZrO_2

16. Zirkondioxydhydrat-Gel und Pikrinsäure.

Angewandtes Substrat: 3 g ZrO_2Gel (0,726 g ZrO_2);
Versuchsdauer: 48 Stunden.

Nr.	100 ccm Lösung enthielten n/20 Pikrinsäure		nicht adsorbiert x		adsorbiert y	
	ccm	g	ccm	g	ccm	g
1	25	0,2863	0,3	0,0834	24,7	0,2829
2	30	0,3436	1,0	0,0114	29,0	0,3322
3	35	0,4008	2,6	0,0298	32,6	0,3710
4	40	0,4580	6,6	0,0756	33,4	0,3824
5	45	0,5154	9,6	0,1099	35,4	0,4055
6	50	0,5725	14,2	0,1626	35,8	0,4099
7	50	0,5725	12,2	0,1397	37,8	0,4328
8	65	0,7444	28,4	0,3252	36,6	0,4192
9	82 6	0,9458	44,0	0,5038	38,6	0,4420

Zur Kontrolle der Reversibilität der Adsorption wurde in Versuch Nr. 7 das Gel zunächst 24 Stunden lang mit 50 ccm n/20 Pikrinsäurelösung stehen gelassen, und dann die Farbstofflösung auf 100 ccm verdünnt.

Die erhaltenen Resultate ergeben eine Adsorptionskurve, die der Gleichung

$$y = 28{,}77 \cdot x^{0{,}08}$$

entspricht. Die logarithmierten Werte bilden eine Gerade. Aus den Versuchen Nr. 6 und Nr. 7 ergibt sich, daß die Adsorption nicht reversibel ist. Die Differenz der Werte beider Versuche liegt außerhalb der Fehlergrenze.

Bei der Titration der Farbstofflösung wurde als Indikator Phenolphthaleïn verwandt.

Lebenslauf

Ich, Walter Massing, wurde am 23. Juli 1893 geboren in Lauschied (Rheinprovinz) als Sohn des Volksschullehrers Caspar Massing und seiner Frau Elisabeth geb. Bender. Ostern 1913 erlangte ich das Reifezeugnis an der Oberrealschule zu Gelsenkirchen, und arbeitete dann bis Ostern 1914 auf verschiedenen Schachtanlagen, um mich auf die Bergingenieurlaufbahn vorzubereiten. Ostern 1914 wurde ich an der Berliner Universität als Mitglied der Philosophischen Fakultät eingeschrieben. Der Krieg unterbrach mein Studium von August 1914 bis Oktober 1919. Nach meiner Entlassung begann ich in Bonn das Studium der Chemie, bestand am 9. Dezember 1921 das erste und am 9. Februar 1923 das zweite Verbandsexamen. Von diesem Zeitpunkte an war ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Zweimal wurde die Arbeit unterbrochen; während des Wintersemesters 1924 war ich auf der Zuckerfabrik Euskirchen tätig und während des Wintersemesters 1925 auf einer Alkoholfabrik in Nordfrankreich. Ende Februar 1926 wurde vorliegende Arbeit abgeschlossen. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 28. Juli 1926. Seit 1. Mai 1927 bin ich als Assistent bei Herrn Prof. C. Kippenberger-Bonn tätig.